

模板法一步合成四苯基卟啉铜

一、实验目的

1. 通过合成四苯基卟啉铜配合物，掌握这类大环配合物的一般合成方法，了解金属模板法在大环合成中的应用。
2. 学习薄层色谱法检测反应进程的方法。
3. 学习快速柱层析原理及操作方法。
4. 初步学会使用紫外-可见分光光度计。

二、实验原理

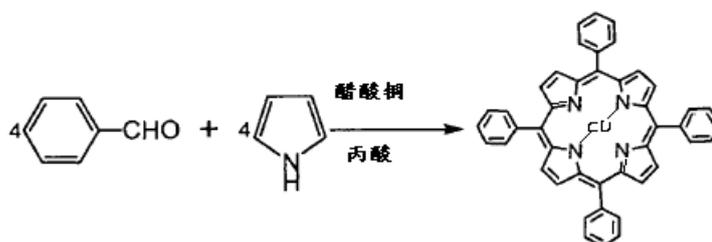
1. 四苯基卟啉铜的合成

卟啉是目前作为光敏剂在光动力治疗中应用最广的一类化合物。卟啉是以卟吩环为核心骨架的一类化合物的总称，在自然界和生命体中广泛存在，如叶绿素、细胞色素等都是生命体新陈代谢过程中至关重要的组成部分，故被誉为生命色素。探讨卟啉化合物在生命体中的作用机理，并寻求该类化合物的实际应用，大大推动了有机合成、仿生化学、生物有机、材料化学、药物化学等诸反面学科的发展。

卟吩环是由4个吡咯环组成，闭合环内是含有18个 π 电子的共轭体系，因此具有芳香性。吡咯环上的2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18位，通常称为 β 位；5, 10, 15, 20位，通常称为中位(meso-)，不同位置连上不同取代基团，加上环内的氮原子与不同金属络合生成不同的金属卟啉，构成了卟啉化合物整个大家庭。例如所示的5, 10, 15, 20-四苯基卟啉(TPP)，也称为中位四苯基卟啉。

关于金属卟啉配合物的合成，文献报道的方法一般为液相法，即在适当的有机溶剂中与要引入的金属盐类进行回流，得到相应的金属卟啉。其操作方法为：等摩尔比的卟啉和金属盐混合于DMF溶液中，避光、在氮气保护下，搅拌、回流4h，反应液倒入水中，用氯仿洗涤水层，氯仿层干燥、浓缩等方法制备卟啉配合物。通过选用不同的取代基和不同的金属来制备具有特殊性质的卟啉化合物，运用于各种领域。

本实验拟用模板法一步合成四苯基卟啉铜。



2. 硅胶柱层析原理

薄层色谱法是监控一个反应进程的最简便有效的方法。该方法的理论依据是一定展开剂条件下相同的化合物在薄层色谱上经展开后其Rf值相同，Rf值的大小主要取决于样品的极性、展开剂的极性和样品在展开剂中的溶解度。根据实验结果，改变展开剂可调节Rf值。将反应混合物和原料在同一溶剂中展开，出现新的组分即有可能是产物。当显色的原料点颜色不再变浅时，即认为反应达到了平衡，此时即可停止反应，进行产物的分离与纯化。

硅胶层析法的分离原理是根据物质在硅胶上的吸附力不同而得到分离，一般情况下极

性较大的物质易被硅胶吸附，极性较弱的物质不易被硅胶吸附，整个层析过程即是吸附、解吸、再吸附、再解吸过程。硅胶柱层析流动相极性小的用乙酸乙酯：石油醚系统；极性较大的用甲醇：氯仿系统；极性大的用甲醇：水：正丁醇：醋酸系统；拖尾可以加入少量氨水或冰醋酸。

三、 仪器和药品

Shimadzu UV-2400 紫外-可见分光光度仪。吡咯 (ACROS, C₄H₅N, MW=67.1, d=0.96, bp=129-131°C) °C。苯甲醛 (C₈H₈O₂, MW=136.2, d=1.12, bp=178-181°C)。氯仿 (ICI Chemicals&Polymers Limited), 柱层析硅胶(200-300 目), 青岛海洋化工厂, 活化条件 100-120 °C, 1 小时。薄层层析硅胶 GF254, 青岛海洋化工厂。注：所用试剂和溶剂为分析纯，未加说明，则未经进一步处理。

四、 实验步骤

1. 四苯基卟啉铜的合成

在装有机械搅拌器、回流冷凝管、恒压漏斗的 500ml 三口瓶中，加入 0.22mol 苯甲醛和 220ml 丙酸，0.5g 醋酸铜，加热至回流，在搅拌下用恒压漏斗加入 0.2mol (14ml) 吡咯和 50ml 丙酸混合液（控制在 30min 滴加完毕）。继续搅拌回流 90min 后，静置冷却结晶。抽滤，固体分别用水和无水乙醇洗至滤出液无色，得粗产品。计算产率。

2. 硅胶快速柱层析

将粗产品制成氯仿溶液，将滤液浓缩至饱和，过滤，加入 20ml 热甲醇，静置冷却重结晶。抽滤，固体真空干燥，得亮紫色晶体 5, 10, 15, 20-四苯基卟啉铜约 4.5g (56mmol)，产率约 20%。

3. 产品的紫外-可见检测

配制产品的稀氯仿溶液，形成了金属卟啉之后，提高了配合物分子的对称性，金属卟啉的光谱一般表现在 Soret 带的位移及 Q 带个数的减少。

五、数据处理与检测

(一) 产率的计算

实际反应中苯甲醛过量 10%，理论产率计算以吡咯摩尔数计算。

(二) 紫外-可见分光光度计使用

必须严格按照紫外-可见分光光度计使用规程操作。

六、实验现象及结果讨论

(一) 四苯基卟啉铜的合成

反应回流温度比较高，必须使用耐 150°C 的油浴，通风橱中进行；由于反应过程中会产生粉状固体，粘度增加，宜采用机械搅拌器；反应过程中使用薄板层析法检测反应进程。

(二) 分子的紫外-可见光谱

紫外用配制稀溶液浓度 10mg/L 左右，光谱在 Soret 带一个峰，Q 带两个峰。